

УДК 544.034.1,544.273

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЫ
В СРЕДНЕ-СФЕРИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ
ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ
В ЖИДКИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ**

© 2020 г. Н. Э. Дубинин^{a, b, *}

^aИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ned67@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 15.04.2019 г.

Принята к публикации 28.06.2019 г.

В рамках приближения линейных траекторий с использованием модельного парного потенциала прямоугольной ямы рассчитан коэффициент самодиффузии в жидких благородных металлах. Для описания структуры жидкости к данному потенциалу применена полуаналитическая модификация средне-сферического приближения. Показано, что используемый подход позволяет получать результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Ключевые слова: коэффициент самодиффузии, приближение линейных траекторий, модель прямоугольной ямы, средне-сферическое приближение, жидкий благородный металл

DOI: 10.31857/S0235010620010041

Модель прямоугольной ямы (square well – SW) в средне-сферическом приближении (mean spherical approximation – MSA) [1] недавно была успешно применена в рамках приближения линейных траекторий (linear trajectory approximation – LTA) [2, 3] для расчета коэффициента самодиффузии атомов щелочных металлов в чистых жидких металлах [4, 5] и в их бинарных сплавах [6]. Решение MSA в работах [4–6] осуществлялось полуаналитическим методом, развитым в работе [7].

В настоящей работе данный подход применен к расчету названного свойства в жидких благородных металлах вблизи их температур плавления.

Коэффициент самодиффузии, D , рассчитывается по соотношению Эйнштейна:

$$D = \frac{1}{\beta\xi}, \quad (1)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; ξ – коэффициент трения, который в данной работе рассчитывается в приближении линейных траекторий, предложенном для субстанций с парным потенциалом, имеющим твердо-остовную (hard-core – HC) часть, $\varphi_{HC}(r)$, при $r < \sigma$ (где σ – диаметр HC) и дополнительную (additional) часть, $\varphi_{add}(r)$, при $r \geq \sigma$ [2, 3]:

$$\xi = \xi_{HC} + \xi_{add} + \xi_{cross}. \quad (2)$$

Первый член в правой части выражения (2) обусловлен вкладом от $\varphi_{\text{НС}}(r)$ и рассчитывается по следующей формуле [2]:

$$\xi_{\text{НС}} = \frac{8}{3} \rho (\pi m / \beta)^{1/2} \sigma^2 g(\sigma), \quad (3)$$

где ρ – средняя атомная плотность; m – атомная масса; $g(r)$ – парная корреляционная функция, определяемая здесь численно путем обратного Фурье-преобразования:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^\infty [S(q) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq. \quad (4)$$

Структурный фактор, $S(q)$, вычисляется с помощью уравнения Орнштейна–Цернике в обратном пространстве [8]:

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c(q)}, \quad (5)$$

где $c(q)$ – Фурье-образ прямой корреляционной функции, который определяется нами путем полуаналитического решения MSA [7]:

$$c(q) = \left(\frac{4\pi}{q^3} \right) \left\{ \sum_{m=1}^{n+2} x^{2-m} \frac{\partial^m \sin(x)}{\partial x^m} \sum_{l=0}^n b_l \prod_{k=0}^{m-2} (l+1-k) + \sum_{m=1}^{\lfloor (n+1)/2 \rfloor} \frac{(-1)^{m+1} (2m)! b_{(2m-1)}}{x^{2m-1}} \right\} - \beta \varphi_{\text{add}}(q), \quad (6)$$

где $x = q\sigma$; b_l – коэффициенты, определяемые численно симплексным методом из условия $g(r) = 0$ при $r < \sigma$; $\lfloor (n+1)/2 \rfloor$ – целая часть $(n+1)/2$ (для проведения наших расчетов берем $n = 5$); $\varphi_{\text{add}}(q)$ – Фурье-образ потенциала $\varphi_{\text{add}}(r)$. Для используемого в настоящей работе потенциала прямоугольной ямы данная характеристика имеет следующий вид:

$$\varphi_{\text{add}}(q) = 4\pi \epsilon [\sin(\lambda x) - \sin(x) - \lambda x \cos(\lambda x) + x \cos(x)] / q^3, \quad (7)$$

где ϵ и $\sigma(\lambda - 1)$ – глубина и ширина SW соответственно.

Второй и третий вклады в правой части выражения (2) являются вкладами от $\varphi_{\text{add}}(r)$ [2] и от перекрестной корреляции (cross correlation) между $\varphi_{\text{НС}}(r)$ и $\varphi_{\text{add}}(r)$ [3], соответственно, и определяются выражениями:

$$\xi_{\text{add}} = - \frac{(\beta m \pi)^{1/2}}{12\pi^2} \int_0^\infty [S(q) - 1] \varphi_{\text{add}}(q) q^3 dq, \quad (8)$$

$$\xi_{\text{cross}} = - \frac{1}{3} \rho (\beta m / \pi)^{1/2} g(\sigma) \int_0^\infty [x \cos(x) - \sin(x)] \varphi_{\text{add}}(q) dq. \quad (9)$$

Расчеты выполнены для чистых Cu, Ag и Au в жидком состоянии при температурах, для которых имеется экспериментальная информация по среднему атомному объему, $\Omega = 1/\rho$ [9]. Значения параметров SW взяты из работы [10]. Все используемые входные данные приводятся в табл. 1.

Полученные значения D , как и в случае расплавов щелочных металлов [4–6], в пределах 20% отклоняются в меньшую сторону от экспериментальных значений, которые взяты из работ [11] и [12] для Cu и Ag, соответственно (табл. 2). Также в табл. 2 приводится значение D для Au, полученное молекулярно-динамическим (MD) моделированием [13].

Таблица 1. Входная информация, используемая для расчета

	T , К	Ω , а.е. [9]	σ , а.е. [10]	ϵ , а.е. [10]	λ [10]
Cu	1423	89	4.25	-0.00095	1.68
Ag	1273	130	4.91	-0.00158	1.75
Au	1423	128	4.91	-0.00190	1.73

Таблица 2. Коэффициент самодиффузии D , $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

	Cu	Ag	Au
Наши результаты	3.91	2.36	2.39
Эксперимент и MD моделирование	4.73 [11]	2.82 [12]	3.87 [13] (при $T = 1479$ К)

Таким образом, проведенное исследование в совокупности с расчетами [4–6] показывает, что LTA-SW-MSA подход позволяет получать удовлетворительные результаты для коэффициента самодиффузии в жидких металлах, которые при отсутствии другой информации могут быть прогнозирующими вследствие стабильного по направлению и величине отклонения от имеющихся экспериментальных данных.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН при поддержке Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18-10-3-28).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lebowitz J.L., Percus J.K. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids // *Phys. Rev.* 1966. **144**. P. 251–258.
2. Helfand E. Theory of the molecular friction constant // *Phys. Fluids*. 1961. **4**. P. 681–691.
3. Davis H.T., Palyvos J.A. Contribution to the friction coefficient from time correlation between hard and soft molecular interactions // *J. Chem. Phys.* 1967. **46**. P. 4043–4047.
4. Dubinin N.E. Self-diffusion coefficients of liquid alkali metals described by the square-well model within the mean spherical approximation // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2015. **53**. P. 392–394.
5. Dubinin N.E. The SW-MSA calculation of self-diffusion coefficients in liquid lithium and rubidium // *Acta Phys. Polon. A*. 2016. **129**. P. 310–312.
6. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // *J. Alloys Compounds*. 2019. **803**. P. 1100–1104.
7. Dubinin N.E. Filippov V.V., Vatolin N.A. Structure and thermodynamics of the one- and two-component square-well fluid // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. **353**. P. 1798–1801.
8. Ornstein L.S., Zernike F. Interference of Rontgen rays // *Proc. Acad. Sci.* 1914. **17**. P. 793.
9. Waseda Y. *The Structure of Non-crystalline Materials – Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, N.Y., 1980.
10. Mishra R.K., Lalneihpuii R. Test of the universal scaling law for square well liquid metals // *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. **444**. P. 11–15.
11. Henderson J., Yang L. *Trans. Met. Soc. AIME*. 1961. **221**. P. 72.
12. Leak V.G., Swalin R.A. *Trans. Met. Soc. AIME*. 1964. **230**. P. 426.
13. Bogicevic A., Hansen L.B., Lundqvist B.I. Simulations of atomic structure, dynamics, and self-diffusion in liquid Au // *Phys. Rev. E*. 1997. **55**. P. 5535–5545.

**EMPLOYMENT OF THE SQUARE-WELL MODEL
IN MEAN SPHERICAL APPROXIMATION TO CALCULATE
THE SELF-DIFFUSION COEFFICIENT IN LIQUID NOBLE METALS**

N. E. Dubinin^{1,2}

¹*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after B.N. Eltsin, Yekaterinburg, Russia*

Self-diffusion coefficient in liquid noble metals is calculated in the framework of the linear trajectory approximation using the square-well model pair potential. Semi-analytical modification of the mean spherical approximation is applied to this potential for description the structure of the liquid. It is shown that the approach used allows to obtain the results which are in a good agreement with experimental data.

Keywords: self-diffusion coefficient, linear trajectory approximation, square-well model, mean spherical approximation, liquid noble metal

REFERENCES

1. Lebowitz J.L., Percus J.K. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids // *Phys. Rev.* 1966. **144**. P. 251–258.
2. Helfand E. Theory of the molecular friction constant // *Phys. Fluids*. 1961. **4**. P. 681–691.
3. Davis H.T., Palyvos J.A. Contribution to the friction coefficient from time correlation between hard and soft molecular interactions // *J. Chem. Phys.* 1967. **46**. P. 4043–4047.
4. Dubinin N.E. Self-diffusion coefficients of liquid alkali metals described by the square-well model within the mean spherical approximation // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2015. **53**. P. 392–394.
5. Dubinin N.E. The SW-MSA calculation of self-diffusion coefficients in liquid lithium and rubidium // *Acta Phys. Polon. A*. 2016. **129**. P. 310–312.
6. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // *J. Alloys Compounds*. 2019. **803**. P. 1100–1104.
7. Dubinin N.E. Filippov V.V., Vatolin N.A. Structure and thermodynamics of the one- and two-component square-well fluid // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. **353**. P. 1798–1801.
8. Ornstein L.S., Zernike F. Interference of Rontgen rays // *Proc. Acad. Sci.* 1914. **17**. P. 793.
9. Waseda Y. *The Structure of Non-crystalline Materials – Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, N.Y., 1980.
10. Mishra R.K., Lalneihpui R. Test of the universal scaling law for square well liquid metals // *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. **444**. P. 11–15.
11. Henderson J., Yang L. *Trans. Met. Soc. AIME*. 1961. **221**. P. 72.
12. Leak V.G., Swalin R.A. *Trans. Met. Soc. AIME*. 1964. **230**. P. 426.
13. Bogicevic A., Hansen L.B., Lundqvist B.I. Simulations of atomic structure, dynamics, and self-diffusion in liquid Au // *Phys. Rev. E*. 1997. **55**. P. 5535–5545.